

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Martine FOURNIER-BOURRELIER

1^{re} Thèse. — Etude de l'influence du courant alternatif en polarographie.

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 7 Mars 1951 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL

AUDUBERT

CHAUDRON

M^{lle} QUINTIN

Président.

} *Examineurs.*

BESANÇON
IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND
1952

FOURNIER (Martine). — Etude de l'influence du courant alternatif en polarographie. — *Besançon*, Impr. Jacques et Demontrond, 1952, In-4°, 10 p., 12 gravures.

Th. Ing. Doc. Paris, 1954. N° 329.

FOURNIER (Martine). — Etude de l'influence du courant alternatif en polarographie. — *Besançon*, Impr. Jacques et Demontrond, 1952, In-4°, 10 p., 12 gravures.

Th. Ing. Doc. Paris, 1954, N° 329.

FOURNIER (Martine). — Etude de l'influence du courant alternatif en polarographie. — *Besançon*, Impr. Jacques et Demontrond, 1952, In-4°, 10 p., 12 gravures.

Th. Ing. Doc. Paris, 1954. N° 329.

FOURNIER (Martine). — Etude de l'influence du courant alternatif en polarographie. — *Besançon*, Impr. Jacques et Demontrond, 1952, In-4°, 10 p., 12 gravures.

Th. Ing. Doc. Paris, 1954. N° 329.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550412_0028

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Martine FOURNIER-BOURRELIER

1^{re} Thèse. — Etude de l'influence du courant alternatif en
polarographie.

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 7 Mars 1951 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL

Président.

AUDUBERT

CHAUDRON

M^{lle} QUINTIN

} *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	COULOMB.....	T	Physique du Globe.
A. DENJOY.....	T	Théorie des fonctions.	M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHRÉTIEN.....		Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	P. DRACH.....		Zoologie.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	FAVARD.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	KASTLER.....		Physique.
M ^{me} RAMART-LUCAS.....	T	Chimie organique.	CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	EPHRUSSI.....	T	Génétique.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.	WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	BAUER.....	T	Chimie-Physique.
JOB.....	T	Chimie générale.	RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	GAUTHIER.....		Biologie végétale (P. C. B.).
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	LUCAS.....		Physique.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	A. THOMAS.....		Evolution des êtres organisés.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.	ARNULF.....		Optique appliquée.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.	MAX MORAND.....		Physique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	SOLEILLET.....		Physique.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.	FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	DANJON.....	T	Astronomie.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	FROMAGEOT.....	T	Chimie Biologique.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.
CROZE.....	T	Physique théorique et physique céleste.	JANET.....		Mathématiques générales.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GALLIEN.....		Biologie animale (P. C. B.).
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.	EICHHORN.....		Biologie végétale (P. C. B.).
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P. C. B.).
Jacques BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	LAVAL.....		Physique (P. C. B.).
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	M ^{lle} CAUCHOIS.....		Chimie-Physique.
M ^{me} JOLIOU-CURIE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	THELLIER.....		Physique du Globe.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	AUDUBERT.....		Electrochimie.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	L'HÉRITIER.....		Génétique.
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres organisés.	GRIVET.....	T	Radio-Electricité.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	PONCIN.....		Mécanique des fluides.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	DUBREIL.....		Mathématiques générales.
WYART.....	T	Minéralogie.	QUELET.....		Chimie (P. C. B.).
TEISSIER.....	T	Zoologie.	CAGNIARD.....		Géophysique appliquée.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	CHAMPETIER.....		Chimie appliquée.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	CUVILLIER.....		Géologie structurale et Géologie appliquée.
MONNIER.....		Physiologie générale.	JUNG.....		Pétrographie.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	TRILLAT.....		Physique (P. C. B.).
ROCARD.....	T	Physique.	WIEMANN.....		Chimie (P. C. B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques générales.	LICHNEROWICZ.....		Mathématiques.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.	JACQUINOT.....		Physique (P. C. B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
			DESTOUCHES.....		Théories physiques.
			M. PRUVOST.....	T	Géologie.
			AMIEL.....		Chimie (P. C. B.).
			HOCART.....		Minéralogie.
			MACHEBŒUF.....		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU.....		Physique (P. C. B.).
			COUTEAUX.....		Biologie animale (P. C. B.).
			MAY.....		Biologie animale (P. C. B.).

Secrétaire..... CH. MONIER.



ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU COURANT ALTERNATIF EN POLAROGRAPHIE

par M^{me} M. FOURNIER

Laboratoire de M^{lle} Quintin
Institut de Chimie - Paris

L'importance de la méthode polarographique mise au point en 1922 par le Professeur J. HEYROVSKY n'est plus à démontrer aujourd'hui. Les nombreuses recherches effectuées à ce sujet tendent, d'une part, à expliquer les courbes polarographiques et leurs particularités, d'autre part, à mettre au point un nombre de plus en plus grand de dosages présentant des difficultés variées. Mais très peu de travaux ont pris pour point de départ les résultats polarographiques afin de résoudre ou tout au moins d'éclaircir des problèmes électrochimiques d'ordre général tels que le mécanisme de réactions des ions ou l'existence de certaines réactions secondaires. Pourtant les travaux de HEYROVSKY et de ses collaborateurs (¹, ², ³, ⁴) sur l'application de l'oscillographe cathodique à la polarographie tracent la voie dans cette direction.

Dans la méthode polarographique, la tension continue appliquée entre la cathode à goutte de mercure et l'anode impolarisable varie très lentement par rapport à la vitesse de variation de la surface de l'électrode à goutte, de sorte que l'équilibre est atteint et que l'on ne peut étudier que des phénomènes moyens ou définitifs. Des réactions intermédiaires ou fugitives peuvent être mises en évidence en augmentant la vitesse de variation de la tension appliquée par superposition d'une tension alternative de fréquence donnée à une tension continue constante ; les observations doivent alors se faire à l'oscillographe qui permet d'étudier soit la variation de l'intensité qui traverse l'électrolyte en fonction du potentiel de l'électrode à goutte (⁵), soit la variation de ce même potentiel en fonction du temps (⁶). Ces oscillogrammes potentiel-temps comportent des paliers qui traduisent différents stades de décharge ou d'ionisation. En outre, ces paliers diminuent quand la fréquence du courant

alternatif augmente et ils deviennent pratiquement indiscernables au-dessus de 800 C/sec. HEYROVSKY en conclut que les ions se déchargent plus lentement à mesure que la fréquence croît.

Les modifications des courbes oscillographiques avec la fréquence apparaissent donc comme très intéressantes, mais il est nécessaire d'en faire d'abord une étude systématique. Afin d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus, j'ai pensé que le mieux était de partir de la méthode polarographique simple dont la théorie a déjà été bien approfondie. Dans ce but, j'ai étudié les changements que provoque, sur les courbes polarographiques, une tension alternative superposée à la tension continue croissante. Cette étude m'a permis alors d'expliquer les résultats obtenus à l'oscillographe et d'en tirer des conclusions sur le mécanisme de décharge des ions.

APPAREILLAGE

1° La cellule polarographique.

Les capillaires utilisés sont fabriqués spécialement pour la polarographie en Tchécoslovaquie, leur diamètre intérieur est de 0,08 à 0,01 mm. La vitesse de chute de la goutte est de une goutte toutes les deux secondes.

Lorsqu'un courant alternatif agit en plus du courant continu, il arrive, pour une pression de mercure et une amplitude du courant alternatif correctes, que le débit devienne extrêmement rapide, une goutte par période du courant ; c'est ce qui permet à MATHESON et NICHOLS (⁷) de synchroniser la chute de la goutte avec la fréquence de 30 C/sec,

Mais il est de plus en plus difficile d'obtenir une telle synchronisation quand la fréquence croît et la résistance de la cellule devient trop élevée. Quant à l'électrode à jet (³) de débit encore bien supérieur, certains phénomènes n'ont pas le temps de se produire. J'ai donc préféré ne pas stabiliser les courbes oscillographiques et maintenir la vitesse de chute de la goutte constante.

MATHESON et NICHOLS considèrent le flux de mercure comme indépendant du voltage et de la fréquence alternatifs ; ceci a été vérifié de façon

présente pas d'irrégularités qui pourraient faire croire à des phénomènes en réalité inexistantes. D'autre part, nous avons vu qu'au-dessus de 800 C/sec, HEYROVSKY n'observe plus de paliers sur les courbes.

En conséquence, j'ai construit un oscillateur (fig. 1) produisant un courant sinusoïdal à l'oscillographe et dont la fréquence peut prendre onze valeurs de 10 à 1.000 C/sec. La variation de la fréquence ne peut être continue étant donné les fortes capacités nécessaires (5.000 pF à 3 μ F). La principale difficulté, lors de la construction de l'appareil, est d'obtenir un

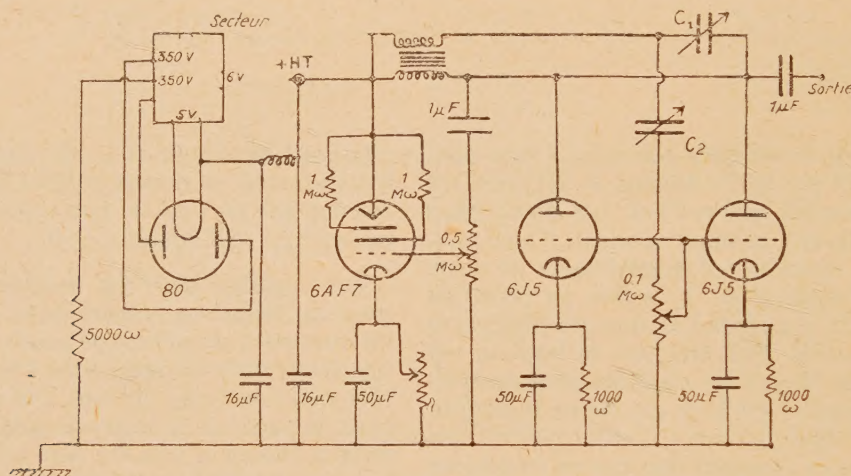


Fig. 1.

satisfaisante en pesant un nombre connu de gouttes produites dans les conditions voulues et pendant un temps donné.

Les observations oscillographiques sont assez faciles, avec une certaine habitude, même lorsque la courbe se déforme au cours du développement de la goutte, parce que, durant le dernier tiers de sa vie, la surface ne varie presque plus. Les mesures sont toutes faites au même instant de la croissance de la goutte, juste avant qu'elle se détache.

L'électrode de référence est généralement constituée par une couche de mercure de large surface (environ 4 cm²), cette disposition simplifie la cellule et surtout diminue sa résistance.

2° Production du courant alternatif.

La méthode oscillographique exige une forme de courant alternatif qui soit bien déterminée et ne

courant parfaitement sinusoïdal à des fréquences aussi basses que 10 et 20 C/sec ; l'oscillographe permet de constater que le mieux est de coupler chaque condensateur avec le condensateur correspondant à la fréquence immédiatement supérieure.

Les valeurs des fréquences obtenues ont été déterminées à l'oscillographe par les courbes de LISSAJOUS, ces fréquences sont : 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 175, 350, 600, 1.000 C/sec. L'amplitude de la tension à la sortie de l'oscillateur est d'environ 80 volts, un potentiomètre permet de prélever 1 volt.

Pour étendre la gamme de fréquences étudiée et pour contrôler les résultats obtenus, j'ai utilisé, d'une part, un générateur Jackson n° 652, dont la fréquence varie de façon continue de 20 à 20.000 C/sec ; d'autre part, un oscillateur qui produit des courants de fréquences 1, 2, 4, 8, 16 KC et qui peut servir en outre

d'amplificateur, et un oscillateur donnant un courant de fréquence voisine de 20 MC.

L'amplitude de la tension alternative appliquée est mesurée aux bornes de la cellule à l'aide d'un voltmètre à lampes Philips GM 4.132.

APPLICATION DE L'OSCILLOGRAPHE CATHODIQUE A LA POLAROGRAPHIE. INFLUENCE DE LA FRÉQUENCE.

Je me suis surtout intéressée aux courbes de variation du potentiel de l'électrode à goutte en fonction du temps, le montage (fig. 2) étant analogue à celui de HEYROVSKY^(*).

Aux bornes de la cellule sont connectées la tension alternative de 1 volt maximum produite par un des oscillateurs et la tension continue ; cette dernière est

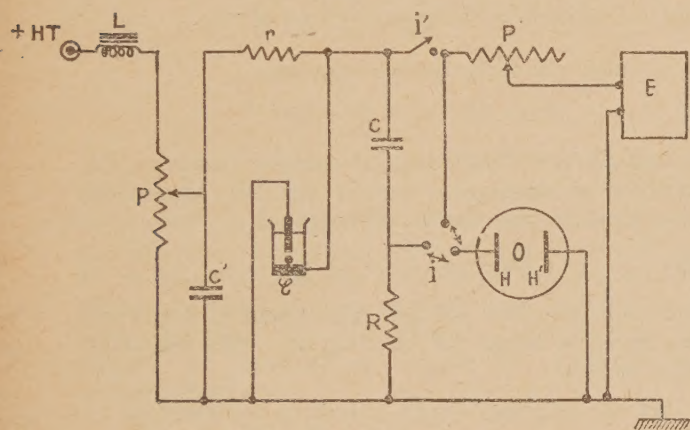


Fig. 2

prise sur la haute tension de l'oscillateur par l'intermédiaire d'un potentiomètre qui l'abaisse à 1 volt ; l'oscillographe permet de vérifier qu'elle est bien constante, de même on peut contrôler à tout instant la tension alternative car l'oscillateur peut être branché directement sur l'oscillographe.

Le circuit de mesure comprend un oscillographe Cossor n° 3.248 qui convient pour des fréquences comprises entre 5 et 20.000 C/sec et dont l'écran a 12 cm de diamètre. Les plaques horizontales sont reliées aux électrodes, par conséquent les déviations verticales du point d'impact lumineux sont proportionnelles à la tension π aux bornes de la cellule. Les plaques verticales sont soumises à un balayage en dents de scie de sorte que la déviation horizontale est

proportionnelle au temps θ . Une capacité et une résistance placées en parallèle avec la cellule permettent d'obtenir à l'oscillographe par la méthode classique les courbes dérivées des précédentes :

$$\frac{d\pi}{d\theta} = f(\theta)$$

L'échelle des ordonnées de l'oscillographe a été déterminée au moyen du voltmètre à lampes et aussi, pour certaines expériences, à l'aide des paliers produits sur les courbes potentiel-temps par un ion déjà étudié (à condition que la relation entre la tension et les déplacements du point d'impact soit linéaire). J'ai utilisé pour cet étalonnage les paliers du zinc qui ont été mesurés par HEYROVSKY ; pour une fréquence de 50 C/sec et dans une solution de base normale en chlorure d'ammonium et ammoniacque, le palier cathodique du zinc se produit à $-1,46$ v. et le palier anodique à $-0,87$ v. par rapport à une électrode au calomel normale.

Oscillogrammes des différents ions à 50 C/sec.

Les potentiels des paliers produits sur les oscillogrammes par les cations étudiés ont été déterminés pour une fréquence de 50 C/sec avec le plus de précision possible (à 0,05 V. près). La solution de base est un mélange équimoléculaire de chlorure d'ammonium et ammoniacque à la concentration 1M ; la concentration du cation est environ 0,01 M.

Allure de la courbe	Métal	Potentiels, en volt par rapport à une électrode au calomel saturée, du palier :	
		cathodique	anodique
Symétrique	Thallium	-0,6	-0,6
	Cuivre	-0,5	-0,5
	Cadmium	-0,8	-0,8
Presque symétrique	Plomb (en KCl)	-0,7	-0,5
Dissymétrique 1° à 2 paliers	Zinc	-1,45	-0,9
	Manganèse	-1,7	-0,6
2° à 1 palier cathodique	Fer	-1,5	
	Cobalt	-1,4	
	Nickel	-1,3	

La figure 3 montre les différentes formes d'oscillogrammes observées. Il faut remarquer en outre qu'un cation peut donner l'une ou l'autre forme d'oscillogramme selon la solution de base ou plus de deux paliers si sa valence est supérieure à 2⁽²⁾,

Expériences à fréquence variable.

Lorsqu'on fait croître la fréquence de 10 à 1.000 C/sec tout en maintenant constante l'amplitude de la tension alternative la courbe garde la même

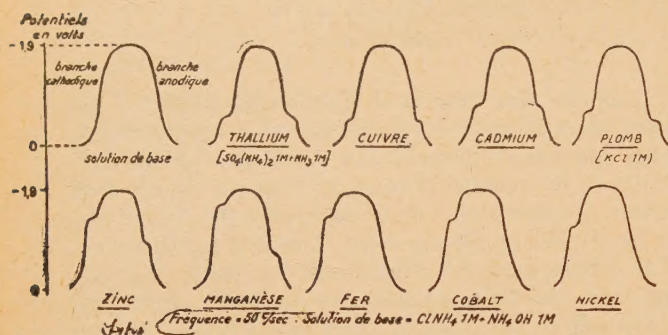


Fig. 3

allure générale, quel que soit l'ion considéré, mais les paliers deviennent de plus en plus petits et finissent par disparaître pour une fréquence qui dépend de la nature de l'ion. La figure 4 montre, à titre d'exemple, les transformations en fonction de la fréquence de l'oscillogramme du zinc.

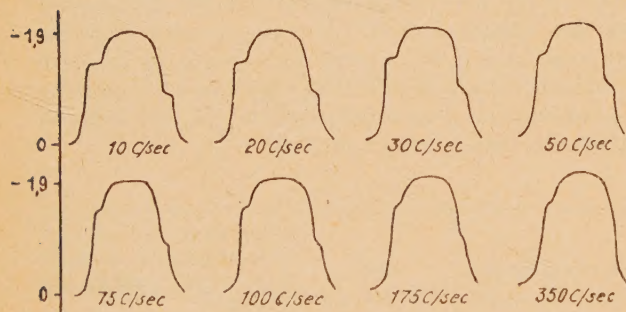


Fig. 4

Pour étudier quantitativement les changements ainsi provoqués, j'ai noté à chaque fréquence la position et la largeur des paliers de l'ion considéré, ainsi que la fréquence limite à partir de laquelle ils ne sont plus visibles.

Position des paliers.

Le premier fait qui ressort de ces expériences est que, dans tous les cas, la position des paliers ne varie pas, aux erreurs d'expériences près, quand la fréquence varie. L'expérience de HEYROVSKY et FOREJT⁽²⁾ sur le plomb et le cadmium met en évidence le même résultat bien qu'ils ne l'aient pas signalé.

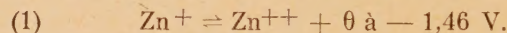
Ceci confirme l'hypothèse de HEYROVSKY⁽²⁾ selon laquelle les réactions correspondant au palier anodique et au palier cathodique sont les mêmes quand les potentiels de ces paliers sont identiques et inversement des paliers se produisant à des potentiels différents sont dus à des réactions différentes. Par conséquent, la différence qui existe entre le potentiel du palier anodique d'un ion et celui de son palier cathodique doit permettre de calculer l'énergie libre ΔF d'une réaction mettant en jeu n électrons et qui se produit à un potentiel V par rapport à l'électrode normale à hydrogène est

$$\Delta F (\text{cal}) = -Vn \cdot 23.066$$

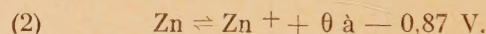
et la constante d'équilibre K correspondante est donnée par l'équation :

$$\Delta F = -1.364 \log_{10} K$$

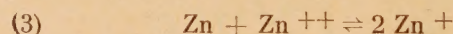
Considérons par exemple le palier cathodique du zinc qui, selon HEYROVSKY, traduit la réaction :



et le palier anodique qui correspond à :



par rapport à l'électrode au calomel saturée. En retranchant membre à membre ces deux équations on obtient la réaction de dismutation :



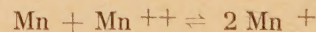
dont l'énergie libre sera par conséquent la différence des énergies libres ΔF_2 et ΔF_1 des deux réactions précédentes :

$$\Delta F = -23.066 (-0,87 + 1,46) = -13.600 \text{ cal.}$$

et

$$K = 10^{10}.$$

De même si l'on considère la réaction de dismutation du manganèse :



$$\Delta F = -25.400 \text{ cal.}$$

$$K = 10^{18}.$$

Il n'est pas possible de vérifier si ces valeurs sont correctes car elles n'ont pas encore été déterminées, mais elles sont d'un ordre de grandeur tout à fait admissible.

Largeur des paliers.

A partir des oscillogrammes dont un exemple est donné par la figure 4, on peut mesurer les largeurs des paliers et tracer les courbes de variation en fonc-

tion de la fréquence (fig. 5). Pour une concentration donnée, les valeurs trouvées se placent sur une courbe ayant l'allure d'une hyperbole et dont nous cherchons à établir l'équation théoriquement.

Fréquences limites.

La détermination de la fréquence limite à laquelle un palier est encore discernable dépend en partie de

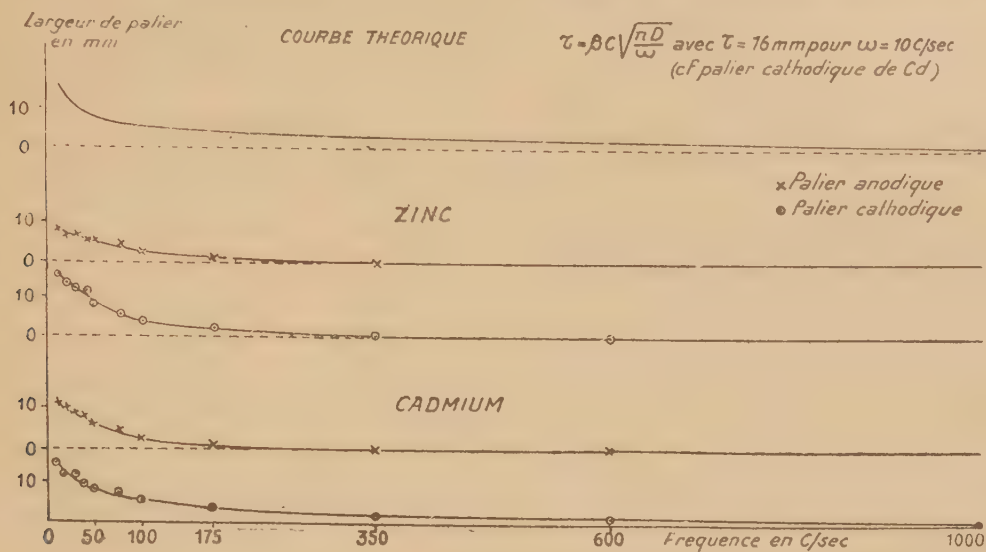


Fig. 5.

Pour une fréquence donnée, la petitesse des paliers et le faible domaine de concentration où ils sont nettement observables ne permet pas d'établir une loi rigoureuse. Cependant il semble que la largeur du palier tant anodique que cathodique soit proportionnelle à la concentration de l'ion, par conséquent, à première vue, il paraît difficile de rattacher la largeur de palier à la vitesse de décharge ou d'ionisation.

l'observateur, mais on parvient aisément à apprécier toujours de la même façon quand un palier, déjà très petit et arrondi aux fréquences précédentes, n'est absolument plus visible. La même expérience répétée plusieurs fois redonne le même résultat, ce qui est évidemment assez satisfaisant. Ces fréquences limites en C/sec sont rassemblées dans le tableau suivant qui permet de comparer entre eux plusieurs cathions, anions et solutions de base.

Solution de base		CINH ₄ + NH ₄ OH		ClK		SO ₄ H ₂		NaOH	
Nature du palier		cath.	anod.	cath.	anod.	cath.	anod.	cath.	anod.
Cathions	Tl+	700	700			600	600	500	500
	Cu+	300	300	300	300	200	200		
	Cd++	1.100	300	900	900	600	600		
	Pb++			350	350			700	700
	Zn++	400	250	400	400	900	900	300	150
	Mn++	250	150	400	150				
	Fe++	450		250					
	Co++	300		200					
	Ni++	200							
Anions	Br ⁻			1.200	700				
	I ⁻			700	200				
	S ₂ O ₃ ⁼⁼			800	450				
	SO ₃ ⁼⁼			300	100				
	CN ⁻			200	200				

Ce tableau met en évidence les faits suivants :

1° Le palier cathodique d'un ion est visible à des fréquences plus élevées que son palier anodique et les fréquences limites de ces paliers sont d'autant plus voisines que les potentiels correspondants sont plus voisins (sauf dans le cas du cadmium). En ce qui concerne les vitesses d'ionisation et de décharge : si elles étaient liées aux fréquences limites, le résultat précédent ne serait pas explicable ou tout au moins la relation entre ces grandeurs ne serait pas simple.

2° Les paliers des oscillogrammes symétriques restent visibles, en général, à des fréquences plus hautes que ceux des oscillogrammes dissymétriques.

3° La fréquence limite d'un ion est plus basse pour une solution de base de chlorure de potassium que pour le mélange chlorure d'ammonium et ammoniac. Le cuivre, le zinc et le manganèse font exception et disparaissent pour les mêmes fréquences.

Pour le cadmium en chlorure d'ammonium et ammoniac, il faut noter que le palier anodique est beaucoup moins large que le palier cathodique, ce qui indique une différence entre les deux processus d'une autre nature que celle correspondant aux courbes dissymétriques ; ceci est probablement à la base du fait que le palier anodique disparaît à 300 C/sec et le palier cathodique à 1.100, bien que leurs potentiels soient les mêmes.

Il serait intéressant d'établir des équations qui rendraient compte de ces effets dus à la fréquence, mais, pour cela, il faudrait connaître exactement les phénomènes qui produisent les paliers, or ceux-ci sont complexes et mal connus, l'interprétation théorique de ces résultats est donc impossible à établir directement. J'ai essayé d'y parvenir à l'aide d'une étude intermédiaire, l'influence d'un courant alternatif sur les courbes polarographiques.

INFLUENCE D'UN COURANT ALTERNATIF SUR LES COURBES POLAROGRAPHIQUES

Nous venons de voir qu'à l'oscillographe la position des paliers ne semble pas varier avec la fréquence, mais la précision de la mesure (0,05 à 0,1 volt près) ne permet pas de conclure sûrement. Nous allons essayer de préciser ce fait en déterminant si les courbes polarographiques simples sont modifiées lorsqu'on superpose une petite tension alternative à la tension continue croissante appliquée entre les électrodes, en particulier si le potentiel de demi-palier et le courant limite changent et quelles sont leurs variations avec la fréquence. En outre, les oscillogrammes ont montré que les cations ne se comportent pas tous de façon identique, il sera donc intéressant de les passer en revue.

L'appareillage (fig. 6) est un montage polarographique simple, avec, en outre, une tension alternative appliquée aux bornes de la cellule à l'aide de l'un des oscillateurs. Un condensateur empêche le courant continu de passer dans le circuit de production du courant alternatif ; de même une self correctrice est placée avant les accumulateurs.

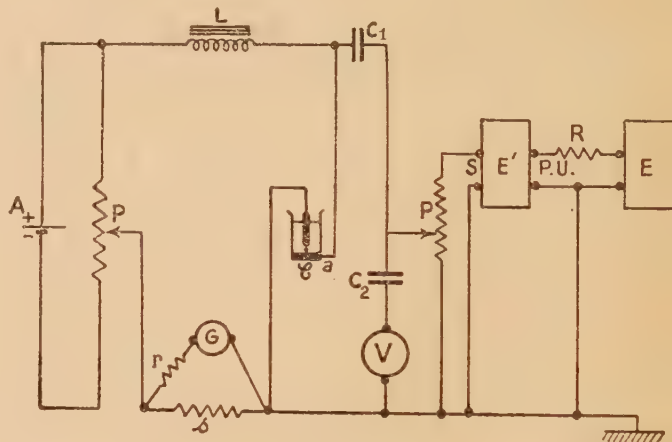


Fig. 6.

Détermination de l'amplitude de la tension alternative.

Une étude préliminaire a permis de déterminer la valeur convenable de la tension alternative à appli-

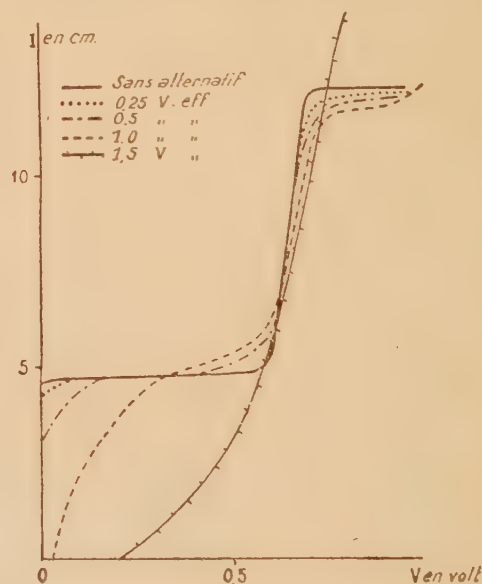


Fig. 7.

quer à la cellule polarographique. D'après une de ces expériences (fig. 7) faite sur le cadmium avec une

fréquence de 50 C/sec, il semble qu'une tension de 0,5 et même 1 volt efficace soit correcte, ce qui aurait l'avantage de rapprocher des conditions oscillographiques où la tension est de 0,7 volt eff. Mais ces courbes ne montrent pas les variations brutales et irrégulières dans la chute de la goutte qui se produisent à 1 volt et même à 0,5 volt lorsque la fréquence augmente (cas intermédiaire entre le débit rapide de MATHESON et la chute lente d'une goutte toutes les deux secondes); la mesure de l'intensité devient alors impraticable et n'a d'ailleurs plus aucun sens. En définitive, une tension de 0,25 volt eff. a été choisie et sera maintenue constante durant toutes les expériences.

Expériences.

J'ai tracé, pour chaque cation, d'abord une courbe polarographique ordinaire sans courant alternatif, puis des courbes polarographiques en superposant des courants alternatifs de 0,25 volt eff. et de fréquence variable s'étageant de 10 C/sec à 20 KC/sec. À la fin de chaque série d'expériences, une seconde courbe polarographique ordinaire permettait de vérifier que le courant alternatif n'avait pas produit un effet permanent; cette dernière courbe a toujours été identique à la première.

Ces courbes polarographiques (fig. 8) montrent immédiatement que l'allure générale de la courbe est la même avec et sans courant alternatif, ce qui permet de déterminer toujours de la même façon le potentiel de demi-palier et le courant de diffusion limite (par la construction habituelle à l'aide des tangentes).

Les mesures du courant de diffusion limite faites sur toutes les courbes montrent qu'il est le même avec et sans courant alternatif et qu'il reste constant

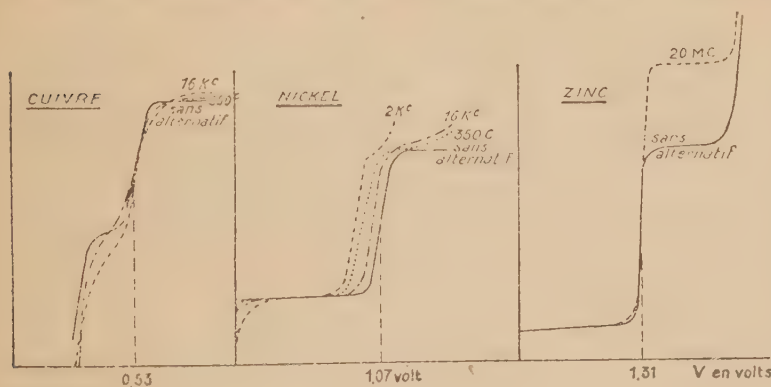


Fig. 8.

quand la fréquence varie, quel que soit l'ion considéré, jusqu'à 1 MC environ; au-dessus il est très

fortement augmenté, par suite de l'effet Debye-Halkenhagen, comme nous le verrons plus loin.

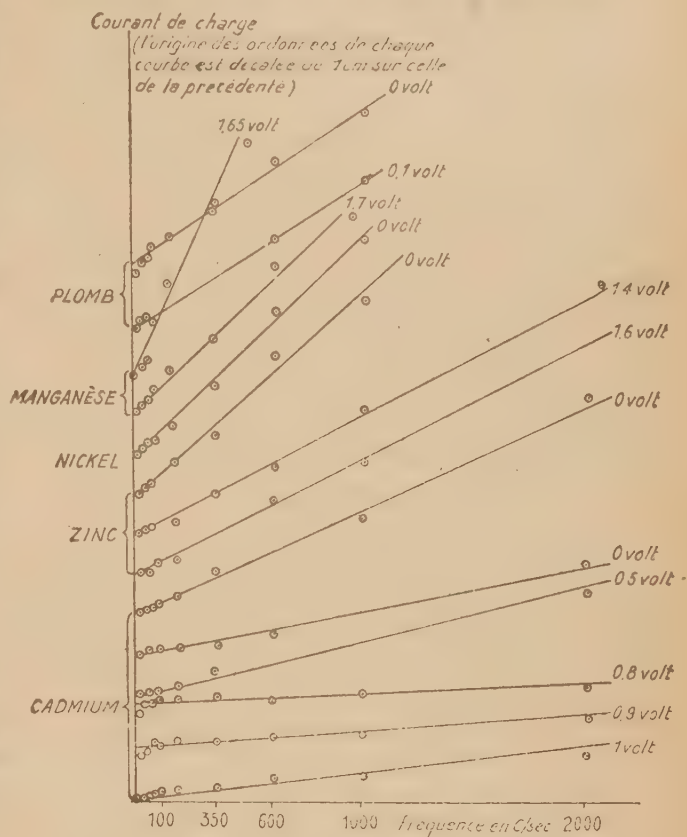


Fig. 9.

Mais on constate que l'intensité du courant à un potentiel donné croît en valeur absolue quand la fréquence augmente et qu'elle ne reste pas aussi constante, pour une courbe donnée, qu'en polarographie simple, avant le potentiel de décharge et une fois le courant limite atteint: ces faits sont dus au courant de charge. En effet celui-ci est mesuré, à un potentiel et une fréquence donnés, par la différence entre la courbe polarographique simple, où il est pratiquement nul, et la courbe correspondant à cette fréquence. Ces déterminations, faites à plusieurs potentiels et pour divers ions (fig. 9) montrent que le courant de charge varie linéairement avec la fréquence jusqu'à 2 KC; ensuite il tend à diminuer.

D'autre part, les courbes de variation du potentiel de demi-palier avec la fréquence (fig. 10) montrent

que les ions à oscillogrammes symétriques, comme le cadmium, ont le même potentiel de demi-palier avec et sans courant alternatif ; tandis que les ions à oscillogrammes dissymétriques tels que le zinc ont un potentiel de demi-palier qui varie avec la fréquence (*).

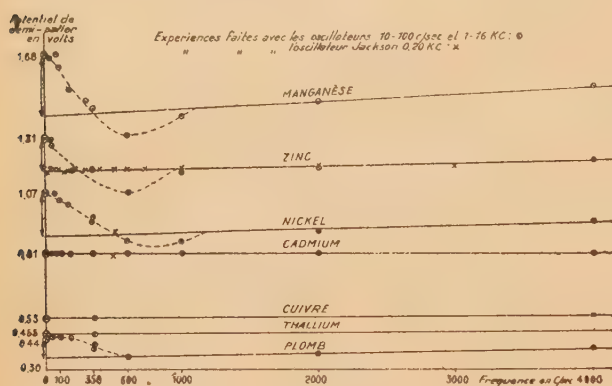


Fig. 10.

La structure atomique des métaux montre que ces ions ne peuvent acquérir deux électrons qu'après réarrangement interne de l'ion (cf. HEYROVSKY ⁽²⁾) ; puisque le courant alternatif rend le potentiel de demi-palier moins électronégatif, tout se passe comme s'il fournissait à l'ion de l'énergie, et plus précisément l'énergie nécessaire au réarrangement interne.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Une étude théorique qui prend pour point de départ les équations classiques de la polarographie permet de justifier ces résultats expérimentaux.

Etude polarographique.

Dans l'étude polarographique avec superposition d'un courant alternatif, le courant de diffusion limite I_d est toujours exprimé par l'équation d'IL-KOVIC :

$$I_d = \frac{0,63}{1000} n F C D^{1/2} m^{2/3} T_1^{1/2}$$

où n est la valence, F le Faraday, C la concentration, D le coefficient de diffusion, m la quantité de mercure qui s'écoule par seconde et T_1 la durée de formation d'une goutte. Cette équation montre que I_d est constant quand la fréquence

varie, à condition qu'elle reste inférieure à 1 MC. Au-delà le coefficient de diffusion D , proportionnel en première approximation à la conductibilité équivalente de l'ion à dilution infinie, croît par suite de l'effet DEBYE-FALKENHAGEN.

L'équation du courant de charge I_c est établie (cf. MATHESON et NICHOLS ⁽⁵⁾) en tenant compte du courant alternatif que l'on assimile à un courant triangulaire symétrique puisque le galvanomètre n'enregistre que l'intensité moyenne :

$$I_c = k \cdot 0,85 m^{2/3} T_1^{2/3} \left(\frac{12}{5} \omega V_A^m + \lambda + \frac{V_c}{T_1} \right)$$

où k représente la capacité par unité de surface, ω la fréquence, V_A^m l'amplitude de la tension alternative et λ le facteur de proportionnalité entre la tension continue V_c et le temps. D'après cette équation, le courant de charge est, comme nous l'avons constaté, une fonction linéaire de la fréquence dans les limites où k est constant.

Quant au potentiel de demi-palier, son expression est la même qu'en polarographie simple :

$$V_{t/2} = - \frac{RT}{nF} \log K \frac{k'}{k''}$$

par conséquent la variation qui se produit dans le cas de certains ions ne peut s'expliquer que si la constante K caractéristique du métal amalgamé ou, ce qui revient au même, le potentiel normal de ces ions, mesuré en présence d'un courant alternatif, varie de façon analogue.

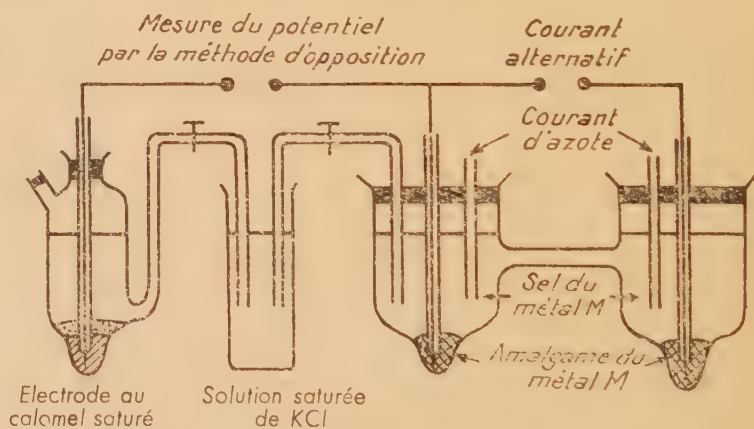


Fig. 11.

Mesure des potentiels en présence d'un courant alternatif

Cette mesure de potentiel s'effectue à l'aide du dispositif indiqué par la figure 11, qui permet de soumettre le demi-élément dont on mesure le poten-

(*) Les parties des courbes tracées en pointillés correspondent non à un phénomène électrochimique, mais à un phénomène de résonance entre l'oscillateur et la self L de la figure 6.

tiel à un courant alternatif sans que celui-ci passe par l'électrode de référence et le circuit d'opposition.

Valeurs des potentiels en millivolts :

Métal	Cuivre		Cadmium	Plomb	Zinc	
Amalgame à Solution	3 % SO ₄ Cu		2 % SO ₄ Cd	3 % (NO ₃) ₂ Pb	1 % SO ₄ Zn	
	0,5 M	0,04 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,01 M
V sans alternatif	-8,8	-33,8	-619	-403	-1.037,6	-1.068
V avec 50 C/sec.	-8,0	-32,7	-618	-402	-1.032,5	-1.062,5
ΔV	0,8	1,1	1	1	5,1	5,5

Ces mesures montrent que le courant alternatif rend le potentiel moins électronégatif comme le potentiel de demi-palier polarographique, et cette variation est nettement plus forte pour le zinc que pour le cuivre ou le cadmium ; elle augmente lorsque la concentration de la solution diminue et elle ne varie pas sensiblement quand la fréquence change.

Etude oscillographique.

Les équations établies de façon analogue, mais dans le cas de l'oscillographie, indiquent que le courant de charge est encore une fonction linéaire de la fréquence, mais que le courant de diffusion limite instantané i_d varie comme la racine carrée de la fréquence suivant :

$$i_d = \text{constante} \cdot Cn \sqrt{nD\omega}$$

et le potentiel de palier est représenté par :

$$\pi_{1/2} = - \frac{RT}{nF} \log (C^{\text{te}} Kk'n \sqrt{nD\omega})$$

Quand la fréquence varie de 10 à 1.000 C/sec, le palier doit en conséquence se déplacer de 0,03 volt pour un ion divalent, ce qui n'est pas discernable à l'oscillographe. Il est donc normal que nous n'ayons pas observé de déplacement des paliers lors des expériences oscillographiques. On peut alors chercher à donner une interprétation des paliers oscillographiques qui concorde avec les faits observés.

SIGNIFICATION DES PALIERS OSCILLOGRAPHIQUES

Lorsqu'une tension croissant avec le temps est appliquée aux bornes de la cellule polarographique, les oscillogrammes potentiel-temps montrent que le potentiel de l'électrode à goutte croît de façon ana-

logue à la tension appliquée jusqu'à une certaine valeur ; puis, après un arrêt d'autant plus long que la concentration de l'ion qui s'est déposé est grande, le potentiel recommence à croître de même qu'au

début. On constate que pour plusieurs ions l'arrêt se produit à la valeur du potentiel de demi-palier. Tout se passe donc comme si la quantité d'électricité fournie à la cellule servait d'abord uniquement à faire croître le potentiel de l'électrode à goutte, puis lors de l'arrêt, à réaliser le phénomène électrochimique de dépôt de l'ion considéré. Il semble donc que l'arrêt du potentiel observé sur les courbes oscillographiques doive être proportionnel à la quantité d'électricité mise en œuvre pendant la variation de l'intensité du courant de diffusion de la valeur zéro à la valeur limite.

Du calcul de cette quantité d'électricité, représentée par la surface hachurée de la figure 12, il

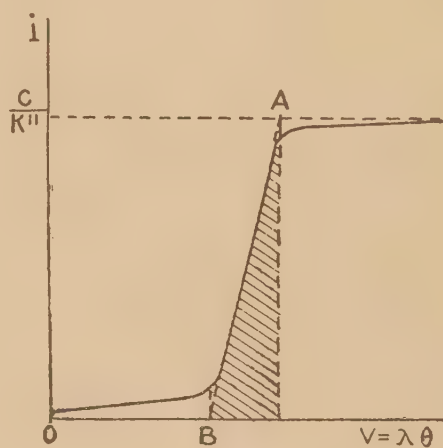


Fig. 12.

résulte que la largeur de palier τ serait représentée par l'équation :

$$\tau = \beta C \sqrt{\frac{nD}{\omega}}$$

où β représente un facteur de proportionnalité.

Il résulte de cette équation que la largeur de palier est proportionnelle à la concentration, or l'expérience montre effectivement qu'elle croît avec la concentration ; la petite gamme de concentrations qui permet d'observer correctement les oscillogrammes et la petitesse de la largeur des paliers ne permet pas de vérifier avec plus de rigueur ce fait. D'autre part, la largeur de palier est inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence, ce qui est exactement l'allure des courbes expérimentales $\tau = f(\omega)$ pour le zinc et le cadmium (fig. 5).

Enfin la largeur de palier serait proportionnelle à la racine carrée du coefficient de diffusion. On ne trouve pas dans la littérature les valeurs des coefficients de diffusion, surtout en présence d'une solution de base concentrée. D'autre part, nous avons vu que, suivant une formule approchée, le coefficient de diffusion serait proportionnel à la conductibilité ionique équivalente à dilution infinie, mais cette équation suppose que l'ion est libre de diffuser indépendamment des autres ions, ce qui n'est généralement pas le cas : par exemple, le zinc et le cadmium de conductibilités pratiquement égales ont des courants limites qui sont dans le rapport de 3/4. J'ai donc déterminé avec le plus de précision possible les valeurs de quelques coefficients de diffusion qui sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Ions	Solution de base	Valence polarog.	$I_d = k\sqrt{D}$	Valence oscillog.	$\omega_o = \omega_o' \frac{nD}{a^2 D^2}$ Calculée	ω_o observée
Cd	$\text{ClNH}_4 + \text{NH}_3$	2	45	2	—	1.100 C
Cu	—	1	19×2	1	390 C	300 C
Zn	—	2	39	1	415 C	400 C
Cd	ClK	2	41,5	2	935 C	900 C
Pb	—	2	25	2	340 C	350 C

D'autre part, si l'on considère la valeur limite τ_o du palier pour laquelle il n'est plus visible, cette largeur est la même pour tous les ions et par conséquent la fréquence limite ω_o correspondante doit être proportionnelle au produit nD . En prenant pour base la fréquence limite ω_o' du palier cathodique du cadmium, on peut calculer les fréquences limites des autres ions et les comparer avec les valeurs expérimentales. Pour ce calcul, j'ai pris comme valences des ions celles qui résultent de l'hypothèse de HEYROVSKY : le cadmium et le plomb à oscillogrammes symétriques captent à la fois les deux électrons, au contraire le zinc un seul et le cuivre un seul aussi, car on peut mettre en évidence deux paliers successifs.

Comme les fréquences limites sont déterminées à 50 C/sec près environ, la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs observées est très satisfaisante.

CONCLUSION

L'ensemble de ce travail souligne une certaine analogie entre les processus de décharge des ions en polarographie normale et en polarographie avec oscillographe, analogie qui réside essentiellement dans le fait que la diffusion joue un rôle prépondérant : de même qu'elle définit la hauteur de la vague polarographique, il semble qu'elle détermine la largeur du palier oscillographique et sa fréquence limite.

D'autre part, le processus de décharge à l'électrode lui-même apparaît comme extrêmement rapide par rapport à la vitesse de variation du potentiel en oscillographie, cependant certaines réactions secondaires telles que les réactions de dismutation n'ont pas le temps de se produire, de sorte que différents degrés de réduction ou d'oxydation de certains ions polyvalents peuvent être mis en évidence sur les oscillogrammes. La différence entre les potentiels auxquels se produisent deux paliers permet alors de calculer l'énergie libre de certaines réactions comme les réactions de dismutation, et, par analogie, la variation du potentiel de demi-palier de ces mêmes ions, qui a lieu lorsqu'on superpose un courant alternatif en polarographie, doit correspondre à l'énergie

nécessaire au réarrangement interne de ces ions entre deux stades de décharge ou d'ionisation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) HEYROVSKY J., — *Chem. Listy*, 1941, **35**, 155.
- (2) HEYROVSKY J., — *Ost. Chem. Z.*, 1947, **48**, 24.
- (3) HEYROVSKY J. et FOREJT J., — *Z. Phys. Chem.*, 1943, **193**, 77.
- (4) HEYROVSKY J., SORM F., FOREJT J., — *Coll. Trav. Tchécoslovaques*, 1947, **12**, 11.
- (5) MATHESON L. A., NICHOLS N., — *Trans. Electr. Soc.*, 1938, **73**, 193.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

**Etude des complexes des acides aminés avec les cations
par les méthodes physico-chimiques.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 Mars 1951.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. CHATELET,

Vu

ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean SARRAILH.

